

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-274595

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

H01L 41/107
B06B 1/06
C04B 35/49
H01L 41/187
H01L 41/22

(21)Application number : 10-073744

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 23.03.1998

(72)Inventor : WATANABE JUNICHI
KIKUCHI HIROMI
FUKUSHIMA HIDEKO
SADAMURA SHIGERU

(54) PIEZOELECTRIC CERAMICS, LAMINATION TYPE PIEZOELECTRIC CERAMICS VIBRATOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a lamination type piezoelectric ceramics element, whose sintering temperature is about 1100° C or lower and crystal structure is fine and uniform, and which is excellent in piezoelectric characteristics and mechanical strength; and a piezoelectric ceramics which is proper to be used for it and a lamination type piezoelectric ceramics vibrator.

SOLUTION: The piezoelectric ceramics is formed by sintering a composition mainly composed of oxide of metal such as zinc, zirconium and titanium. It comprises Fe and Ag and is constituted of crystal grain whose average crystal grain diameter of apparent crystal structure in its sectional observation image is 1 μm or less, and 80 area % or more of apparent crystal structure is constituted of crystal grain of crystal grain diameter of 1 μm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 7 4 5 9 5

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 10 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
H 0 1 L	41/107	H 0 1 L	41/08	A
B 0 6 B	1/06	B 0 6 B	1/06	Z
C 0 4 B	35/49	C 0 4 B	35/49	B
H 0 1 L	41/187	H 0 1 L	41/18	1 0 1 D
	41/22		41/22	Z
審査請求	未請求	請求項の数 1 0	O L	(全 1 0 頁)

(21) 出願番号	特願平10-73744	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月23日	(72) 発明者	渡辺 純一 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社磁性材料研究所内
		(72) 発明者	菊池 広実 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社磁性材料研究所内
		(72) 発明者	福島 英子 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社磁性材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス、積層型圧電セラミックス振動子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 焼結温度が 1 1 0 0 °C 前後以下で、結晶組織が微細かつ均一で、圧電特性や機械的強度に優れた積層型圧電セラミックス素子と、これに用いるのに適した圧電セラミックスおよび積層型圧電セラミックス振動子の製造方法を提供する。

【解決手段】 鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属の酸化物を主成分とする組成物を焼結した圧電セラミックスで F e と A g とを含有し、その断面観察像における見かけの結晶組織の平均結晶粒径が 1 μ m 以下であって、かつ見かけの結晶組織の 8 0 面積% 以上が 1 μ m 以下の結晶粒径の結晶粒で構成した圧電セラミックス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属の酸化物を主成分とする組成物を焼結した圧電セラミックスであって、当該圧電セラミックスに Fe と Ag を含有し、該圧電セラミックスの断面観察像における見かけの結晶組織の平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であって、かつ見かけの結晶組織の 80 面積%以上が $1\ \mu\text{m}$ 以下の結晶粒径の結晶粒で構成されていることを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項 2】 圧電セラミックスが一般式 $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ (ただし M は、Sr、Ba、Ca の群からなる少なくとも 1 種、かつ $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$) で表される主成分組成に、Fe を Fe_2O_3 に換算して $0.05 \sim 1.0$ 重量%含有するとともに Ag を $10 \sim 1000\ \text{ppm}$ を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の圧電セラミックス。

【請求項 3】 前記組成物に占める Pb 量を圧電セラミックスの Pb の含有量に対し、 0.05 重量%以上 0.3 重量%以下で過剰としたことを特徴とする請求項 2 に

記載の圧電セラミックス。

【請求項 4】 圧電セラミックスの空孔率が 3%未満であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の圧電セラミックス。

【請求項 5】 鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする組成物からなるグリーンシートを積層した第 1 の部分と銀を主成分とする導体層を前記グリーンシート上に形成したシートを積層した第 2 の部分からなる積層体を焼結して形成した積層型圧電セラミックス振動子であって、前記組成物を焼結した圧電セラミックスに Fe と Ag を含有し、該圧電セラミックスの断面観察像における見かけの結晶組織の平均結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であって、かつ見かけの結晶組織の 80 面積%以上が $1\ \mu\text{m}$ 以下の結晶粒径の結晶粒で構成されていることを特徴とする積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項 6】 圧電セラミックスが一般式 $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ (ただし M は、Sr、Ba、Ca の群からなる少なくとも 1 種、かつ $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$) に、Fe を Fe_2O_3 に換算して $0.05 \sim 1.0$ 重量%含有するとともに Ag を $10 \sim 1000\ \text{ppm}$ 含有することを特徴とする請求項 5 に記載の積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項 7】 銀を主成分とする導体層が Ag-Pd 合金であって、Ag と Pd との配合比 (Ag : Pd) が $(60 : 40) \sim (80 : 20)$ であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の積層型圧電セラミックス振動子。

【請求項 8】 鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする組成物からなるグリーンシートを積層した第 1 の部分と銀を主成分とする導体層を前記グ

リーンシート上に形成したシートを積層した第 2 の部分からなる積層体を焼結して形成する積層型圧電セラミックス振動子の製造方法であって、前記組成物が鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする仮焼粉と鉄の酸化物粉からなり、仮焼粉と鉄の酸化物粉の粒度を $1\ \mu\text{m}$ 未満とすることを特徴とする積層型圧電セラミックス振動子の製造方法。

【請求項 9】 鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする組成物からなるグリーンシートを積層した第 1 の部分と銀を主成分とする導体層を前記グリーンシート上に形成したシートを積層した第 2 の部分からなる積層体を焼結して形成する積層型圧電セラミックス振動子の製造方法であって、前記組成物が鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする仮焼粉と鉄の酸化物粉と銀の粉末からなり、仮焼粉と鉄の酸化物粉の粒度を $1\ \mu\text{m}$ 未満とすることを特徴とする積層型圧電セラミックス振動子の製造方法。

【請求項 10】 焼結における炉内酸素濃度を 1%以上とすることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の積層型圧電セラミックス振動子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアクチュエータや冷陰極管点灯回路用、小型液晶ディスプレイのバックライト点灯用のインバータ回路部品である積層型圧電トランスなどの積層型圧電セラミックス素子と、これに用いるのに適した圧電セラミックスおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、液晶ディスプレイにあっては液晶自体は発光しないことから液晶表示体の背面や側面に冷陰極管等の放電管を配置するバックライト方式が主流となっている。この放電管を駆動するためには、使用する放電管の長さや直径にもよるが、通常、数百ボルト以上の交流の高電圧が要求される。この交流の高電圧を発生させる方法として圧電トランスを用いたインバータが特開平 5-114492 号公報に開示されている。

【0003】圧電トランスは、巻線が不要なことから構造が非常に簡単となり、小型化、薄型化、低コスト化が可能である。この圧電トランスの構造と特徴は、例えば学術社発行の専門誌「エレクトロセラミックス」1971 年 7 月号の「圧電トランスの特性とその応用」に示されている。

【0004】最も一般的な圧電トランスの構成と動作を図 1 を用いて以下に説明する。図 1 に示すものは 1956 年に米国の C. A. Rosen が発表したローゼン型圧電トランスの説明用模式図である。斜線を施した部分は特に電極部であることを示す。

【0005】図中の 1 は例えば PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT) の圧電セラミックスである。この圧電ト

ランスの図中左半分の上下面には例えば銀焼き付けにより設けられた一対の入力電圧 3、4 を形成し、右側端面にも同様の方法で出力電極 5 を形成する。そして圧電トランスの左半分の駆動部は厚み方向に、右半分の発電部は長さ方向にそれぞれ矢印に示すように分極処理を施す。

【0006】上述の圧電トランスの入力電極 3、4 間には、圧電セラミックス 1 の長さ方向の共振周波数と略同*

$$(V_o/V_i) = A \cdot k_{31} \cdot k_{33} \cdot Q_M \cdot L/T \quad (1) \text{式}$$

ここで、 k_{31} ：横効果の電気機械結合係数、 k_{33} ：縦効果の電気機械結合係数、 Q_M ：機械的品質係数、 L ：圧電トランスの長さ、 T ：圧電トランスの厚さ、 A ：定数である。 k_{31} 、 k_{33} 、 Q_M は圧電材料により決定される材料定数であり、 L 、 T は素子の寸法形状により決定される。

【0008】前述のバックライト用に使用される圧電トランスは数 100 ボルト以上の高い交流高電圧が要求されるため、高い昇圧比が必要とされる。そのためには、

(1) 式からわかるように圧電トランス形状の厚さ T を薄くするか、長さ L を大きくすることが有効であるが、実装、素子強度の面から、とりうる値には自ずと限界があった。

【0009】このような問題点を解決する方法として薄手の圧電セラミックスを積層し、駆動部側を並列接続するような積層型の圧電トランスが例えば特開平 0 7 - 3 0 2 9 3 8 号公報に開示されている。このような駆動部側が積層された積層型圧電トランスの説明用模式図を図 2 に示す。なお、斜線を施した部分は特に電極部であることを示す。ここで駆動部は、圧電セラミックス 1 と内部電極 2 が交互に積層され、並列に接続された構造となっている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前述の薄手の圧電セラミックス 1 と内部電極 2 とを交互に積層した積層型圧電トランスは、一般的には積層セラミックコンデンサと同様の製造方法により製造される。すなわち、鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする組成物からなる仮焼原料粉をシート状に形成し、その表面に内部電極 2 となる貴金属ペーストを、例えばスクリーンで印刷した後、その何枚かを積層、圧着し一体化して、その後焼結される。

【0011】このような積層型圧電トランスの内部電極 2 に使用される貴金属は、圧電セラミックスの焼結温度で酸化されず、かつ溶解しないことが必要であるとともに工業的に安価であることが望ましく、積層型圧電トランスにおいても積層セラミックコンデンサと同様に、 $Ag \cdot Pd$ 合金を内部電極材料として用いるのが一般的である。この $Ag \cdot Pd$ 合金は Pd の融点が $1554^\circ C$ と高いので、 Pd の比率が高い程高温での焼結に耐える一方、 Pd は焼結途中で酸化還元により体積変化し易いと

* じ周波数の交流電圧を印加するとこの圧電セラミックス 1 は長さ方向に強い機械振動を生じ、これにより右半分の発電部では圧電効果により電荷を生じ、出力電極 5 と入力電極の一方、例えば入力電極 4 との間に出力電圧 V_o が生じる。

【0007】上記の構成の圧電トランスで得られる昇圧比 (V_o/V_i) (ここで V_i は、入力電圧) は、

(1) 式のように表される。

10 いう性質から、 Pd の比率が高すぎると焼結途中でセラミック素子との剥離(デラミネーション)を発生し易いという不具合があった。一方、 Pd の比率を抑えると融点下がるので、必然的に圧電セラミックスの焼結温度も下げなくてはならない。積層セラミックコンデンサでは、内部電極材料としてもつばら重量%の比で $Ag : Pd = 70 : 30$ の合金を使用するが、これを積層型圧電トランスに用いるには、圧電セラミックスを $1100^\circ C$ 前後の温度で焼結しなければならない。しかしながら従来の圧電セラミックスは、その焼結温度が $1250^\circ C$ 前後であり、従来 $1100^\circ C$ 前後の温度で焼結可能な圧電セラミックスはなかった。

【0012】また、従来の圧電セラミックスを用い、内部電極を $Ag \cdot Pd$ 合金とした積層体を大気中 $1100^\circ C$ で焼結したところ、内部電極の焼結促進作用によって、圧電セラミックスだけを焼結する場合よりも $100^\circ C$ も低温で焼結可能であり、圧電特性に優れた積層型圧電セラミックス振動子を得たとの報告がある(Jpn. J. Appl. Phys. Vol134(1995)p5270-5272)。しかしながら、得られた積層型圧電セラミックス振動子の圧電セラミックスは、内部電極近傍では結晶が粗大化し、内部電極から離れた部分では緻密化が不十分で結晶粒径も小さいという著しく不均一な結晶組織であった。

【0013】このように圧電セラミックスの結晶組織が不均一であると、結晶粒子間に空隙やクラックが発生し易く機械的強度が弱くなる。また機械的強度は圧電セラミックスの結晶粒径に依存し結晶粒径に反比例するので、内部電極近傍の圧電セラミックスは、内部電極から離れた部分の圧電セラミックスと比較し脆弱で破壊し易い。このような従来の圧電セラミックスからなる積層型圧電セラミックス振動子は、入力電圧を高くするに従い、内部損失の増加による発熱や昇圧比の低下を招いたり、分極時や駆動時に機械的破壊を生じるなど実用に耐えないものであった。

【0014】本発明は上述の問題点を解決するためになされたもので、焼結温度が $1100^\circ C$ 前後以下であり、圧電セラミックスの結晶組織が微細かつ均一で、圧電特性や機械的強度に優れた圧電セラミックスと、これを用いた積層型圧電セラミックス振動子および製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため鋭意研究の結果、発明者らは著しく構成を改善した圧電セラミックス、積層型圧電セラミックス振動子および製造方法に想到したものである。すなわち第1の発明は、鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属の酸化物を主成分とする組成物を焼結した圧電セラミックスであって、当該圧電セラミックスにFeとAgを含有し、該圧電セラミックスの断面観察像における見かけの結晶組織の平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であって、かつ見かけの結晶組織の80面積%以上が $1\mu\text{m}$ 以下の結晶粒径の結晶粒で構成した圧電セラミックスである。

【0016】また第1の発明において、圧電セラミックスを一般式 $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ （ただしMは、Sr、Ba、Caの群からなる少なくとも1種、かつ $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$ ）で表される主成分組成に、Feを Fe_2O_3 に換算して $0.05 \sim 1.0$ 重量%含有するとともに、Agを $10 \sim 1000\text{ppm}$ 含有する組成とし、空孔率が3%未満で、前記組成物に占めるPb量を圧電セラミックスのPbの含有量に対し 0.05 重量%以上 0.3 重量%以下で過剰としている。

【0017】第2の発明は、鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする組成物からなるグリーンシートを積層した第1の部分と銀を主成分とする導体層を前記グリーンシート上に形成したシートを積層した第2の部分からなる積層体を焼結して形成した積層型圧電セラミックス振動子であって、前記組成物を焼結した圧電セラミックスにAgが含有し、該圧電セラミックスの断面観察像における見かけの結晶組織の平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であって、かつ見かけの結晶組織の80面積%以上が $1\mu\text{m}$ 以下の結晶粒径の結晶粒で構成した積層型圧電セラミックス振動子である。

【0018】また第2の発明において、圧電セラミックスを一般式 $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ （ただしMは、Sr、Ba、Caの群からなる少なくとも1種、かつ $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$ ）に、Feを Fe_2O_3 に換算して $0.05 \sim 1.0$ 重量%含有するとともにAgを $10 \sim 1000\text{ppm}$ 含有する組成とし、内部電極としてAg・Pd合金を使用し、その配合比（Ag：Pd）を $(60:40) \sim (80:20)$ としている。

【0019】第3の発明は、鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする組成物からなるグリーンシートを積層した第1の部分と銀を主成分とする導体層を前記グリーンシート上に形成したシートを積層した第2の部分からなる積層体を焼結して形成する積層型圧電セラミックス振動子の製造方法であって、前記組成物が鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする仮焼粉と鉄の酸化物粉からなり、仮焼粉と鉄の酸化物粉の粒度を $1\mu\text{m}$ 未満とする積層型圧電セラミック

ス振動子の製造方法である。

【0020】第4の発明は、前記組成物を鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とする仮焼粉と鉄の酸化物粉と銀の粉末とし、仮焼粉と鉄の酸化物粉の粒度を $1\mu\text{m}$ 未満とする積層型圧電セラミックス振動子の製造方法である。また第3又は第4の発明において、焼結における炉内酸素濃度を1%以上としている

【0021】

【発明の実施の形態】本願発明者らは、Ag・Pd合金の圧電セラミックス焼結促進効果について鋭意研究の結果、Ag・Pd合金中の特にAgが圧電セラミックスの焼結促進に寄与すること、積層型圧電セラミックス振動子においては内部電極に含有するAgと圧電セラミックスの主組成物Pbとの共融反応によって、実際の融点よりも低い温度でAgが液相化し、圧電セラミックスへ拡散していると知見した。さらに検討を行うなかでAgの拡散量は前記組成物中のPb量に加え、焼結雰囲気、内部電極のAg含有量に依存することを見出した。

【0022】前記組成物中のPbはAgの拡散に寄与し、Agの拡散量はPb量とほぼ線形の正の相関を有する。ここで組成物に占めるPb量を、圧電セラミックスが一般式 $(\text{Pb}_{1-y}\text{M}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ （ただしMは、Sr、Ba、Caの群からなる少なくとも1種、かつ $0.01 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.51 \leq z \leq 0.56$ ）で表される主成分組成に対し、 0.05 重量%以上 0.3 重量%以下で過剰に添加することが好ましい。Pb量をこのように過剰とすることで、焼結時に飛散し消失するPbを補填し化学量論的にPbが不足することなく十分な焼結性が得られる。化学量論的に過剰に添加するPb量が 0.05 重量%未満であると十分な焼結性が得られず、 0.3 重量%超であると圧電トランスとしたときに昇圧比が低下する。

【0023】また種々検討を行う中で、内部電極から圧電セラミックス中へ拡散するAgの拡散量は、内部電極のAg含有量と正の相関を有するとともに、焼結雰囲気すなわち焼結時の炉内酸素濃度にもほぼ線形の正の相関があることが判明した。ここで内部電極のAgの含有量は、（Ag：Pd）比で $(80:20) \sim (60:40)$ とするのが好ましい。（Ag：Pd）比が $(80:20)$ 超であると圧電セラミックス中のAg含有量が 1000ppm を超え、絶縁抵抗が著しく低下するので好ましくない。また $(60:40)$ 未満では 1100°C 前後の温度ではPdの酸化還元反応によりデラミネーションが生じやすくなる。また圧電セラミックスと内部電極との濡れ性を損なうことがなくデラミネーションの発生を無くするためには、炉内酸素濃度を1%以上とすることが好ましい。

【0024】従来の圧電セラミックスでは、内部電極からのAg拡散によって圧電セラミックス中にAgが偏在する。このため内部電極近傍の圧電セラミックスは結晶

が著しく粒成長する一方、内部電極から離れた部分では焼結が不十分で粒成長が不足し、その結晶組織は極めて不均一なものであった。しかしながら本願発明者らはA gの偏析について鋭意研究するなかで、添加物として特にF eがA gの偏析に対して抑制効果があり、粒成長抑制に有効であることを見出した。さらに前記組成物を鉛、ジルコニウム、チタンなどの金属酸化物を主成分とした仮焼粉に、鉄の酸化物粉を添加した組成とし、粒度を1 μ m未満とした微粉とすることで、圧電セラミックスの結晶組織が微細かつ均一となることを見出した。また圧電セラミックスにF eを含有させることで、圧電特性における機械的品質係数 Q_m を高くすることが出来、F eをF e₂O₃に換算して0.05~1.0重量%相当含有させることが好ましい。ここでF eの含有量が0.05重量%未満では含有の効果が不十分であり、1.0重量%超では焼結性が不足する。

【0025】圧電セラミックスの結晶組織を微細かつ均一にすれば、結晶粒子間に空隙やクラックが発生し難く抗折強度が強くなる。しかも長時間連続使用しても破壊し難い、繰り返し応力下での信頼性の高い積層型圧電セラミックス振動子を得ることができる。ここで微細かつ均一な結晶組織の圧電セラミックスとは、圧電セラミックスの断面観察像における見かけの結晶組織が、平均結晶粒径1 μ m以下であって、かつ見かけの結晶組織の80面積%以上が1 μ m以下の結晶粒で構成とされる圧電セラミックスである。

【0026】圧電セラミックスに含有するA gは、化学量論的に過剰なP bと共に主相結晶の粒界に存在し、圧電セラミックスの焼結性の向上に寄与し焼結温度を低下させるが、圧電セラミックス中のA g含有量が1000ppmを超えると圧電セラミックスの結晶粒界の3重点にA gやP b、その他の組成成分や不可避不純物からなる第2相を形成し、絶縁抵抗が著しく低下するため分極が困難となるので好ましくない。またA gの含有量が10ppm未満では、圧電セラミックスと内部電極との濡れ性が悪くデラミネーション(層間剥離)が発生するので、圧電セラミックスのA gの含有量は、10~1000ppmとするのが好ましい。

【0027】また予め前記組成物にA gを混合し添加しておいてもよい。なおA gは融点が低く焼結時に蒸発し減少するので、これを見越した量のA gを圧電セラミックス組成物に適宜混合する。

【0028】前記圧電セラミックス組成物中のP b原子の1~10原子%をS r、B aおよびC aの少なくとも1種で置換すること、とりわけS rで置換することによって横効果の電気機械結合係数や縦効果の電気機械結合係数および機械的品質係数をさらに高くできる。また、キュリー温度T_cを下げることで、分極を容易にすることができる。なお、置換量が10原子%を超えるとキュリー温度の低下が著しく積層型の圧電ト

ランスにした際の温度安定性が不足する。

【0029】圧電セラミックスの組成中、(P b_{1-y}M_y)(Z r_zT i_{1-z})O₃のzのところを0.51 ≤ z ≤ 0.56の範囲とすることによって、当該圧電磁器組成物は横効果の電気機械結合係数や縦効果の電気機械結合係数が改善され、tan δ(損失)が小さくなり、ひいては昇圧比が高く、変換効率に優れた積層型圧電トランスを得ることができるものである。

【0030】なお、上記説明においては各組成成分の効果と特徴を端的に記述したが、これらの組成成分は単独でかかる効果や特徴を奏するものではなく、本発明の構成通りの範囲とすることで、各成分の相乗効果によって、焼結温度が1100℃前後以下で、結晶組織が微細かつ均一で、圧電特性や機械的強度に優れた積層型圧電セラミックス素子と、これに用いるのに適した圧電セラミックスおよび積層型圧電セラミックス振動子の製造方法を得る。かかる知見をもとに発明の実施を行った。

【0031】

【実施例】(実施例1) 初めに試料の作成方法について説明する。酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを、圧電セラミックスが(P b_{0.95}S r_{0.05})(Z r_{0.52}T i_{0.48})O₃の組成となるとともに、該P b量に対し酸化鉛が0.05重量%以上0.3重量%以下で過剰となるように秤量し、湿式ボールミルで混合した後、これを乾燥し、解砕し、さらに850℃で2時間仮焼して仮焼粉を作成した。この解砕粉とF e₂O₃を0.7重量%各々秤量の上ボールミルに投入し、湿式で粉砕した後、この原料を乾燥して仮焼原料粉を作成した。なお該仮焼原料粉の粒度は1 μ m以下となるようボールミルでの粉砕時間により適宜調整している。

【0032】さらにこの仮焼原料粉にバインダーとしてPVBを、可塑剤としてB PBGをそれぞれ4重量%添加し、エチルアルコールを溶媒として、ボールミルにて24時間混練した。混練後脱泡と粘度調整を行い、ドクターブレード法により130ミクロンのグリーンシートを作製した。その後、スクリーン印刷法により(A g:P d)=(70:30)のペーストを用いてグリーンシート上に内部電極を印刷し、15層を積層、圧着し、所定形状に切断して成形体とし、この成形体をアルミナもしくはマグネシアからなる焼成治具に配列し、これを脱脂後大気中1100℃で2時間焼成した。さらに入出力電極を印刷し焼付して、140℃、2kV/mmの分極電界を印加し分極処理を施して25mm×5mm×2mmの積層型圧電トランスとした。

【0033】なお、本発明に係る積層型圧電トランスの圧電セラミックス中のA g含有量は焼結体中のA gの含有量を定量分析して確認することが必要である。本実施例においては上記定量分析の手法としてICP発光分析(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)を採用し、発電部の圧電セラミックスを切り出し

て分析した。分析箇所は積層型圧電トランスの発電領域の長手方向端面から18～19mmの部位である。また焼結後の圧電セラミックスの組成についても、前記部位を測定箇所とし分析を行った。

【0034】抗折強度は、前記手順で作製し分極処理を施した25mm×5mm×2mmの積層型圧電トランスを試験片とし三点曲げ強度試験により、支点間距離12mm、加重速度0.1mm/minの条件で積層型圧電トランスの積層方向から荷重を加え破断点から算出した。圧電トランスとして高い昇圧比を得るには大きな変位に耐えうる強度が必要であり、その抗折強度は10kgf/mm²以上が望ましく、これを評価の基準値とした。

【0035】またDC100Vで積層型圧電トランスの入力側絶縁抵抗を測定評価した。なお絶縁抵抗は100MΩ以上が望ましく、これを評価の基準値とした。

【0036】また断面観察像における見かけの結晶組織*

*の平均結晶粒径および1μm以下の結晶粒径の結晶粒が単位面積当たりに占める割合(面積%)は、圧電セラミックスの破面を鏡面研磨し、塩酸でエッチングを施して結晶粒子を見易くしたものを、SEMで5000倍にて撮影し、このSEM写真からルーゼックス社の画像処理解析装置ルーゼックスFSを用いて2×3インチの範囲で結晶粒径を測定し、統計処理することで平均結晶粒径と粒径の分布を求め評価した。

【0037】(比較例1)まず酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを、圧電セラミックスが(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃の組成となるとともに、該Pb量に対し酸化鉛が0重量%、0.35重量%過剰となるように秤量した。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

No.	組成物に過剰 に添加する Pb量(wt%)	Ag 含有量 (ppm)	平均 結晶粒径 (μm)	粒径1μm 以下の 比率(%)	Tc (℃)	空孔率 (%)	変換 効率 (%)	抗折 強度 (kgf/mm ²)	絶縁 抵抗 (MΩ)
(1)	0	90	0.73	87	305	3.4	89	9.1	1900
2	0.05	170	0.75	86	305	1.8	92	11.8	1850
3	0.20	270	0.76	84	305	1.7	93	14.1	1740
4	0.30	490	0.79	83	305	1.5	93	13.3	820
(5)	0.35	1120	0.83	81	305	1.1	94	12.1	90

【0039】表1において試料のNo. 2～4は本発明に係る実施例であり、試料のNo. 1、5は比較例であって、実施例と区別するために試料番号に()を付した。以下、比較例この実施例と比較例とを対比しながら説明する。表1中のNo. 1から5の試料は組成物中のPb量を、圧電セラミックスのPb量に対し、0重量%から0.35重量%過剰とした積層型圧電トランスである。Pb量を0.05重量%から0.3重量%過剰としたNo. 2から4の試料では、空孔率は1.4～1.7%と十分な焼結性が得られ、変換効率は92～93%と高い値となり、抗折強度も13.0～14.1kgf/mm²と、ともに高く良好な特性を示した。一方Pbを過剰添加しないNo. 1の試料では空孔率が3.2%と十分な焼結性が得られず、機械的強度が劣化した。またPb量を0.35重量%過剰としたNo. 5の試料では※40

※絶縁抵抗が劣化した。

【0040】(実施例2)まず圧電セラミックスが、(Pb_{1.0-y}Sr_y)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃でy=0.01、0.09の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量した。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。

【0041】(比較例2)まず圧電セラミックスが、(Pb_{1.0-y}Sr_y)(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃でy=0.11の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量した。他は実施例2と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

No.	Pb置換量 (at%)	Ag 含有量 (ppm)	平均 結晶粒径 (μm)	粒径1μm 以下の比率 (%)	Tc (℃)	空孔率 (%)	変換 効率 (%)	抗折 強度 (kgf/mm ²)	絶縁 抵抗 (MΩ)
1	1	240	0.77	84	345	1.7	91	13.8	1900
2	5	270	0.76	84	305	1.8	93	14.1	1850
3	9	310	0.75	88	260	1.6	94	14.2	1390
(4)	11	280	0.76	83	235	1.7	94	12.9	1450

【0043】表2中のNo. 1から4の試料は、Pbの一部を置換するSrの置換量を1.0から11.0原子%置換したものであって、置換するSrの置換量が1.0

0から9.0原子%であるNo. 1～3の試料では、ともに良好な変換効率が得られ、その他の諸特性も高く良好な特性を示した。またキュリー温度(Tc)はそれぞ

れ345～260℃で、置換量の増加とともに低温度側にシフトしていることがわかる。一方Srの置換量が11.0原子%であるNo. 4の試料では、キュリー温度(Tc)が235℃まで下がり、積層型圧電トランスとしての高温での信頼性に問題を生じ実用的でない。一方、Srの置換量が1.0原子%未満では傾向を見る限り、変換効率が不充分となる。

【0044】(実施例3) まず圧電セラミックスが、 $(\text{Pb}_{0.950}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ で $z=0$ 、

51～0.56の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸スト

*ロンチウムを所定量秤量した。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。

【0045】(比較例3) まず圧電セラミックスが、 $(\text{Pb}_{0.950}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ で $z=0$ 、50、0.57の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量した。他は実施例3と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

No.	Zr 量 (at%)	Ag 含有量 (ppm)	平均 結晶粒径 (μm)	粒径1 μm 以下の 比率(%)	Tc ($^{\circ}\text{C}$)	空孔率 (%)	変換 効率 (%)	抗折 強度 (kgf/mm^2)	絶縁 抵抗 ($\text{M}\Omega$)
(1)	50	260	0.76	83	310	1.8	89	12.8	1660
2	51	260	0.76	84	295	1.8	94	13.0	1700
3	52	270	0.76	84	305	1.8	93	14.1	1850
4	56	260	0.75	86	290	1.7	91	14.2	1390
(5)	57	280	0.75	87	305	1.7	88	13.8	1450

【0047】表3中のNo. 1から5の試料は、圧電セラミックス中のZrを50から57原子%とした積層型圧電トランスである。Zrが51～56原子%であるNo. 2、4の試料では、変換効率が高く、その他の諸特性も良好な特性を示した。一方、Zrが50原子%であるNo. 1の試料及び、Zrが57原子%であるNo. 5の試料では変換効率が89、88%と劣化し圧電トランスとして特性が不十分である。

【0048】(実施例4) まず圧電セラミックスが、 $(\text{Pb}_{0.950}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量し、湿式ボールミルで混合した後、これを乾燥し、解

20※原料を乾燥して仮焼原料粉を作成した。なお該仮焼原料粉の粒度は1 μm 以下となるようボールミルでの粉碎時間により適宜調整している。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。

【0049】(比較例4) 実施例4と同様の手順で準備した仮焼粉を湿式で粉碎した後、この原料を乾燥してFeを含有しない仮焼原料粉を作製した。また同様の手順で準備したと仮焼粉と Fe_2O_3 とを1.1重量%各々秤量の上ボールミルに投入し、湿式で粉碎した後、この原料を乾燥してFeを Fe_2O_3 に換算して1.1重量%含有する仮焼原料粉を作製した。なお該仮焼原料粉の粒度は1 μm 以下となるようボールミルでの粉碎時間により適宜調整している。他は実施例4と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表4に示す。

【0050】

【表4】

No.	Fe_2O_3 量 (wt%)	Ag 含有量 (ppm)	平均 結晶粒径 (μm)	粒径1 μm 以下の 比率(%)	Tc ($^{\circ}\text{C}$)	空孔率 (%)	変換 効率 (%)	抗折 強度 (kgf/mm^2)	絶縁 抵抗 ($\text{M}\Omega$)
(1)	0.0	260	3.0	24	310	2.6	86	8.1	1820
2	0.1	270	0.97	80	305	2.0	92	12.1	1740
3	0.3	260	0.88	81	305	1.9	93	13.3	1640
4	0.7	270	0.76	84	305	1.8	93	14.1	1850
5	0.9	280	0.64	88	300	2.5	91	11.9	1080
(6)	1.1	270	0.58	96	300	3.1	89	9.2	980

【0051】表4中のNo. 1から6の試料は、圧電セラミックス中のFeを Fe_2O_3 に換算して0～1.1重量%含有する積層型圧電トランスである。 Fe_2O_3 添加量が0.1～0.9重量%であるNo. 2～5の試料では良好な変換効率で、その他の諸特性も高く良好な特性

を示した。その結晶組織は平均結晶粒径が0.76 μm 、粒径1 μm 以下の比率が84%と均一で微細な組織であった。一方、 Fe_2O_3 を添加しないNo. 1の試料の、断面観察像における見かけの結晶組織は実施例のものと比較し粒成長が著しく、平均結晶粒径は3 μm であ

った。実施例と比較し約4倍もの平均結晶粒径となり変換効率及び抗折強度が著しく劣化した。また Fe_2O_3 添加量が1.1wt%のNo. 6の試料は、空孔率が3.1%と大きくなり十分な焼結性が得られず、抗折強度も劣化した。

【0052】（実施例5）実施例4と同様の手順で作製した仮焼粉と Fe_2O_3 を0.7重量%各々秤量の上ボールミルに投入し、湿式で粉碎した後、この原料を乾燥して仮焼原料粉を作成した。この仮焼原料粉を用い実施例1と同様の手順で作製した成形体をアルミナもしくはマ

*1~100%となるよう N_2 で置換することにより適宜調整している。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。

【0053】（比較例5）成形体をアルミナもしくはマグネシアからなる焼成治具に配列し、これを脱脂後1100℃で2時間焼成した。焼結は焼結雰囲気精度よく制御可能なバッチ炉にて行い、焼結雰囲気を N_2 雰囲気（炉内酸素濃度0%）としている。他は実施例5と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表5に示す。

【0054】

【表5】

No.	炉内 酸素濃度 (%)	Ag 含有量 (ppm)	平均 結晶粒径 (μm)	粒径1 μm 以下の 比率(%)	Tc (℃)	空孔率 (%)	変換 効率 (%)	抗折 強度 (kgf/mm^2)	絶縁 抵抗 (M Ω)
(1)	0	3	0.71	89	—	—	—	—	—
2	1	90	0.73	87	305	2.4	90	13.1	2350
3	10	220	0.75	85	305	1.9	92	13.7	2010
4	21	270	0.78	84	305	1.8	93	14.1	1850
5	80	390	0.81	82	305	1.7	92	15.2	1730
(6)	100	660	0.94	76	305	1.6	91	16.3	740

【0055】表5中のNo. 1から6の試料は、圧電セラミックスが、($\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}$) ($\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$) O_3 にFeを Fe_2O_3 に換算して0.7重量%含有する組成となるようにした組成物を炉内酸素濃度0~100%で焼結した積層型圧電トランスである。焼結時の炉内酸素濃度が1~100%であるNo. 2から6の試料は、空孔率が1.6~2.4%と十分な焼結性が得られ、その他の諸特性も高く良好な特性を示した。一方炉内酸素濃度が0% (N_2 で全置換) であるNo. 1の試料は、デラミネーションが発生し評価することが出来なかった。また、圧電セラミックス中のAgの含有量は炉内酸素濃度が0~100%と増すにつれ3~560ppmと増加した。

【0056】（実施例6）まず圧電セミックスが、($\text{Pb}_{0.950}\text{Sr}_{0.05}$) ($\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$) O_3 の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量し、湿式ボールミルで混合した後、これを乾燥し、解砕し、さらに850℃で2時間仮焼して仮焼粉を作成し ※

※た。この解砕粉と Fe_2O_3 を0.7重量%各々秤量の上ボールミルに投入し、湿式で粉碎した後、この原料を乾燥して仮焼原料粉を作成した。なお該仮焼原料粉の粒度は1 μm 以下となるようボールミルでの粉碎時間により適宜調整している。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。

【0057】（比較例6）実施例6と同様の手順で作製したを仮焼粉と Fe_2O_3 を0.7重量%各々秤量の上ボールミルに投入し、粒度が1 μm 以上となるようボールミルで湿式で粉碎した後、この原料を乾燥して仮焼原料粉を作成した。また、前記実施例で作製した仮焼原料粉の粒度が1 μm 未満の仮焼原料粉と比較例6で作製した仮焼原料粉の粒度が1 μm 以上の仮焼原料粉を1:1の割合で混合した仮焼原料粉も作製した。他は実施例6と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表6に示す。

【0058】

【表6】

No.	仮焼 原料粉の 粒度(μm)	Ag 含有量 (ppm)	平均 結晶粒径 (μm)	粒径1 μm 以下の 比率(%)	Tc (℃)	空孔率 (%)	変換 効率 (%)	抗折 強度 (kgf/mm^2)	絶縁 抵抗 (M Ω)
1	0.31	260	0.64	94	305	1.0	94	16.7	1920
2	0.52	270	0.76	84	305	1.8	93	14.1	1850
3	0.82	270	0.94	80	305	2.1	90	10.4	1740
(4)	1.25	280	1.33	19	305	2.9	87	8.1	1830
(5)	0.31+1.25	270	0.92	71	305	3.4	88	9.2	1650

【0059】表6中のNo. 1～5の試料は、仮焼原料粉の粒度を0.31～1.25 μ mおよび粒度が0.31 μ mの仮焼原料粉と1.25 μ mの仮焼原料粉とを1:1の割合で混合した試料である。仮焼原料粉の粒度が0.31～0.82 μ mであるNo.1～3の試料では、良好な変換効率で、その他の諸特性も高く良好な特性を示した。また圧電セラミックスの平均結晶粒径が1 μ m以下であるとともに粒径1 μ m以下の比率が80%以上であって、空孔率も小さく優れた抗折強度が得られた。一方、仮焼原料粉の粒度が1.25 μ mであるNo.4の試料は、圧電セラミックスの平均結晶粒径が1 μ m超であるとともに粒径1 μ m以下の比率が20%程度であって、抗折強度、効率が低く圧電トランスとして性能が著しく劣る。さらに、粒度1.25 μ mと0.31 μ mの仮焼原料粉を混合したNo.5の試料では、圧*

*電セラミックスの平均結晶粒径は1 μ m以内であるものの粒径1 μ m以下の比率が70%程度であって抗折強度が著しく低下した。

【0060】(実施例7) 実施例6と同様の手順で作製したグリーンシートに、スクリーン印刷法により(Ag:Pd)が(60:40)～(80:20)のペーストを用いてグリーンシート上に内部電極を印刷し、15層を積層、圧着し、所定形状に切断して成形体とした。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。

【0061】(比較例7) 内部電極を(Ag:Pd)が(50:50)、(90:10)のペーストを用いている。その他は実施例7と同様なのでその説明を省く。以上によって得た結果を表7に示す。

【0062】

【表7】

No.	Ag:Pd 比	Ag 含有量 (ppm)	平均結晶粒径 (μ m)	粒径1 μ m以下の比率(%)	Tc (°C)	空孔率 (%)	変換効率 (%)	抗折強度 (kgf/mm ²)	絶縁抵抗 (M Ω)
(1)	50:50	180	0.71	88	-	-	-	-	-
2	60:40	210	0.73	86	305	1.1	94	14.9	2230
3	70:30	270	0.76	84	305	1.8	93	14.1	1850
4	80:30	510	0.77	83	305	1.7	91	13.2	790
(5)	90:10	1180	0.98	71	305	1.6	88	11.1	85

【0063】表7中のNo. 1～4の試料は、内部電極を(Ag:Pd)を(50:50)～(90:10)なるAg・Pdペーストで形成し、炉内酸素濃度21%

(大気中)で焼結した積層型圧電トランスである。Ag含有量はAg・Pdペースト中のAg比率が多くなるに従い増加する。(Ag:Pd)=(50:50)であるNo.1の試料は1050℃の焼結温度では内部電極が焼結出来ずデラミネーションが発生した。また(Ag:Pd)=(90:10)の試料では、Ag含有量が1000ppmを超え絶縁抵抗が著しく劣化し分極が出来なかった。

【0064】(実施例8) 圧電セラミックスが、(Pb_{0.950}Sn_{0.05})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃の組成となるように各出発原料の粉末である酸化鉛、酸化チタン、酸*

※化ジルコニウム、炭酸ストロンチウムを所定量秤量し、湿式ボールミルで混合した後、これを乾燥し、解砕し、さらに850℃で2時間仮焼して仮焼粉を作成した。この解砕粉とFe₂O₃を0.7重量%、Ag粉を所定量各々秤量の上ボールミルに投入し、湿式で粉砕した後、この原料を乾燥してAgを含有する仮焼原料粉を作成した。なお該仮焼原料粉において、前記仮焼粉と鉄の酸化物粉の粒度は1 μ m以下となるようにしている。他は実施例1と同様なのでその説明を省く。なお、Agは焼結時に相当量が蒸発、飛散し、その残量は焼成温度や焼成雰囲気、焼成時間等によって変わる。従って圧電セラミックス中のAg含有量はAg添加量と一致しない。

【0065】

【表8】

No.	仮焼原料粉中のAg量(wt%)	Ag 含有量 (ppm)	平均結晶粒径 (μ m)	粒径1 μ m以下の比率(%)	Tc (°C)	空孔率 (%)	変換効率 (%)	抗折強度 (kgf/mm ²)	絶縁抵抗 (M Ω)
1	0.05	280	0.79	83	305	1.6	93	13.8	1800
2	0.1	610	0.82	81	300	1.9	92	13.1	580

【0066】表8中のNo. 1～2の試料は、圧電セラミックスが(Pb_{0.950}Sn_{0.05})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃でFeをFe₂O₃に換算して0.7重量%含有するようにした組成物に、さらにAgを0.05wt%、0.1wt%添加した組成物から得られた試料である。どちらの試料でも圧電セラミックスの結晶組織は微細かつ均一で、積層型圧電トランスとして優れた特性

が得られた。

【0067】なお、これら実施例においてローゼン型の積層型圧電トランスについて記載したが、本願発明は特にこれに限定されるものではなく、積層技術によってなる他の積層型圧電セラミック振動子においても本発明の効果が変わらないことは言うまでもない。

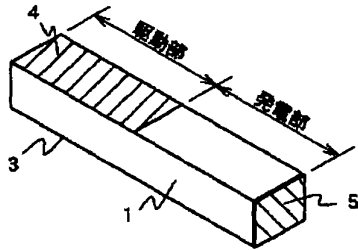
【0068】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、焼結温度が1100℃前後以下であり、圧電セラミックスの結晶組織が微細かつ均一で、圧電特性や機械的強度に優れた積層型圧電セラミックス素子と、これに用いるのに適した圧電セラミックスおよび積層型圧電セラミックス振動子の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ローゼン型圧電トランスの構造を説明するため

【図1】



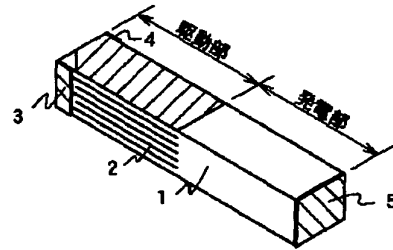
の斜視図である。

【図2】積層型圧電トランスの構造を説明するための斜視図である。

【符号の説明】

- 1 圧電セラミックス
- 2 内部電極
- 3、4 入力電極
- 5 出力電極

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 定村 茂

鳥取県鳥取市南栄町70番地2号日立金属株式会社鳥取工場内